

) 【 summary 】

【 purpose 】 It excels in oxidized carbonyl making reaction revitalization, and it exists in heatproof, a solvent, and abrasion resistance, and it is long of ..excelling.. catalyst life, and exists in the offer by using the solid catalyst that furthermore decreases the causticity to a reactive machine the method of manufacturing the carbonic acid ester.

【 composition 】 The platinum family compound of the copper compound is manufactured, and alcohol, the carbon monoxide, and oxygen are made to react under the existence of the catalyst that bears and does Mo to the type of N atom content constructing a bridge resin and the carbonic acid ester is manufactured.

【 effect 】 Abrasion resistance, a solvent, and heatproof are possessed, a long solid catalyst at the catalyst life is offered, and the carbonic acid ester can be manufactured from high reactive revitalization. Moreover, the carbonic acid ester can be manufactured it is possible to react under a high temperature and a high-pressure, reactive condition, and hardly receiving the influence of corrosion.

【 patent claim 】

【 ..paragraph.. one-claim 】 Alcohol is made to react with the carbon monoxide and oxygen and the process of manufacture of the carbonic acid ester in the method of manufacturing the carbonic acid ester characterized by making the platinum family compound of the copper compound react under the existence of the catalyst that bears and does Mo to the type of N atom content constructing a bridge resin.

【 ..paragraph.. two-claim 】 Process of manufacture of carbonic acid ester of one description in claim paragraph that is type of constructing a bridge resin where type of N atom content constructing a bridge resin has N atom content Mot Wa.

【 ..paragraph.. three-claim 】 Claim paragraph 1 whose monomer that composes type of constructing a bridge resin that has N atom content Mot Wa is vinyl pyridine or vinyl Imitazo-ru or Binilfenantororin or process of manufacture of carbonic acid ester of two descriptions.

【 ..paragraph.. four-claim 】 It is a process of manufacture of the carbonic acid ester of clause 1 description. level 5?60% of

constructing a bridge, minute hole capacity 0.1?0.8cc/g, and average minute pore size 20?200nm the type of N atom content constructing a bridge resin

【 ..paragraph.. five-claim 】 It is a process of manufacture of the carbonic acid ester of clause 1 description. it is either whose the copper compound is chloridating cuprous or chloridating cupric in clause 1?4 in the claim paragraph

【 ..paragraph.. six-claim 】 Process of manufacture of carbonic acid ester of clause 1 description either whose platinum family compound is palladium chloride of claim paragraph in clause 1?4.

【 detailed explanation of invention 】

【0001】

【 use field on industry 】 This invention is concerning in the type of N atom content constructing a bridge resin of the platinum family compound of the copper compound, and it is made to react and it is concerning the method of manufacturing the carbonic acid ester under existence of the catalyst that bears and does Mo. alcohol, the carbon monoxide, and oxygen

【0002】

【 problem that prior art and invention start solving 】 The method of making the phosgene react with alcohol is industrially done as a process of manufacture of the carbonic acid ester. However, this method has the fault of a thing etc. by-product of the hydrochloric acid with a high causticity by the reaction of alcohol with the use of the phosgene with high toxicity and the phosgene.

【0003】 Then, the method of making alcohol, carbon monoxides, and oxygens react in the existence of the catalyst is proposed as a process of manufacture of the carbonic acid ester that doesn't use the phosgene. The catalyst used for this process of manufacture divides roughly and includes a palladium system catalyst and a copper system catalyst.

【0004】 Special public Akira 61?43338 can enumerate the official report etc. assuming that a palladium system catalyst is used the official report of special public Akira 61?8816. A fault by-product of oxalic is possessed though the reaction progresses as revitalizatio

n is ..palladium compound.. high, and even ..low carbon monoxide.. pressure is prompt.

【0005】 Revitalization is lower than the palladium systems, and pressure ..high carbon monoxide.. is needed assuming that a copper system catalyst is used though the catalyst composition is simple, and there is not the oxalic by-product either though there are 6?8020 official report etc. Moreover, the precipitation thing such as copper oxides and the copper hydroxides is generated as water by-product reacts with the copper compound, and the catalyst revitalization is decreased.

【0006】 Moreover, the catalyst of both the palladium system and the copper system also should possess the causticity with a strong the reaction and rough liquid that dissolves the catalyst, and use the resisting pressure container where the anti-corrosion protection films such as the glass linings and Horrorraining were given. However, a reactive machine of the high temperature and the high pressure that gave the anti-corrosion lining had the problem that there was a restriction in manufacturing, and was a limit in the mass production of the carbonic acid ester.

【0007】 In addition, Pori of carbonic acid Gemetil that used the polyvinyl pyridine as the process of manufacture. It drops to the solution that dissolves to the methanol of four ? vinyl pyridine, and dissolves chloridating cuprous in Asetonitoril this solution, it uses as ..pale.. catalyst of Ki color crystal of the extracted chloridating cuprous vinyl pyridine, and the method of manufacturing carbonic acid Gemetil is known in the existence of the methanol, the carbon monoxide, and oxygen (official report of special public Akira 5 2?46 927). However, Pori in the above-mentioned official report? Because four ? vinyl pyridine melts to the org.solvent, doing Tode, no reactive raw material, neither the product separating when being reacting only become difficult but also it adheres to a reactive machine and piping, and it causes blockage. Moreover, Pori?Vinyl.. pyridine..melting point..low..reaction..temperature..do..low temperature..reaction..condition..react..have..catalyst..revitalizatio n..revitalization. Moreover, because it is not possible to use it by a

reactive temperature of 100°C or more when distributing it on Tai such as silica and alumina ..playing.., revitalization cannot be improved. Moreover, is does generation of heat grow when going at a reactive temperature of the melting point neighborhood to improve revitalization and Pori from the catalyst support? Four ? vinyl pyridine has the problem such as causing of the Tode doing and the revitalization decrease. In addition, chloridating cuprous and Pori when using it for liquid phase and vapor phase to react as solid catalyst. 4?

Vinyl pyridine Tai is not handled easily a no fixed form because it is Kesshou, and when carbonic acid Gemetil that is the product is separated, it becomes a problem in the liquid phase reaction because it the powder makes it to minute.

【0008】 Purposing it therefore about this invention are excelled in oxidized carbonyl making reaction revitalization, and exist in heatproof, a solvent, and abrasion resistance, and it is long of ..excelling.. catalyst life, and exists in the offer by using the solid catalyst that furthermore decreases the causticity to a reactive machine the method of manufacturing the carbonic acid ester.

【0009】

【 means to solve problem 】 This inventors make alcohol react with the carbon monoxide and oxygen since the research is zealously done repeatedly to solve the above-mentioned problem and : by making the platinum family compound of the copper compound react under the existence of the catalyst that bears and does Mo to the type of N atom content constructing a bridge resin in the method of manufacturing the carbonic acid ester. It came to excel in reactive revitalization, to excel in heatproof, a solvent, and abrasion resistance, long the catalyst life, to look the decrease of the causticity to a reactive machine furthermore, to begin to go out, and to complete this invention.

【0010】 In this invention, it is a level of constructing a bridge of 20?60%, 0.1?0.8cc/g, and desirability is 0.3?0 as ..bearing.. catalyst support for the platinum family compound of the copper compound for Mo. ..5?60%.. desirable the type of N atom content constructing a

bridge resin used

An average minute pore size of 30?150nm is characterized and it characterizes in having desirably the minute hole capacity of 6cc/g and 20?200nm.

【0011】 As the type of N atom content constructing a bridge resin, it is a type of constructing a bridge resin and a type of constructing a bridge polyvinyl amine that concretely has Mot Wa such as the type of constructing a bridge polyvinyl pyridine, type of constructing a bridge polyvinyl Imitazo-ru, and type of constructing a bridge Poribin ilfenantororin. The compound, the styrene, etc. and the copolymerization resin that has multi seat distribution Ico such as Polfirin and phthalocyanine that have the type of aliphatic system constructing a bridge resin and the vinyl group such as the type of constructing a bridge polyvinyl acrylonitrile can be enumerated. You may have a low alkyl radicals of the methyl group and the ethyl group, etc. in N content Mot Wa. Moreover, you may use the aroma family system vinyl monomers such as styrenes and the vinyl toluenes as an one element of the copolymerization in the type of constructing a bridge resin. The compound of the aromatic class such as divinyl benzenes and the aliphatic compound such as butadienes can be used as a crosslinking agent. The amount of use of the crosslinking agent can be used according to the level of constructing a bridge. It may combine more than the one element or two elements and you use it though the monomer of the raw material of these type of N atom content constructing a bridge resins can enumerate four ? vinyl pyridine and 2 vinyl pyridine, vinyl Imitazo-ru, Binilfenantororin, vinyl amine, and acrylonitrile, etc.

【0012】 It is used as a grainy of 0.2?2mm spheroidal is desirable though it is very all right. ..0.01?4mm.. desirable the particle size of the type of N atom content constructing a bridge resin. Moreover, it is 2?200 m²/g, and desirability is 2?160m²/g in the surface area of the type of N atom content constructing a bridge resin. Is the type of constructing a bridge resin including the pyridine ring has already marketed and ,for instance, Rareccs?425 (made by Rarii tar Chemical company) and KEX?212, KEX?316.

KEX? There are 502 (made by the chemistry company of Couei) etc. These commercial items can be used in this invention.

【0013】 The level of constructing a bridge of the type of N atom content constructing a bridge resin used for this invention is defined as follows. Moreover, the minute hole capacity and the surface area were measured as follows. Moreover, an average minute pore size is the one calculated as follows.

【0014】 (level of constructing a bridge)

Level of constructing a bridge (%) = $A/B \times 100$

A: Weight of crosslinking agent contained in resin

B: It measured it with weight (minute hole capacity) mercury Atsnuuhou of N atom content vinyl monomer contained in the resin.

【0015】 (surface area) It measured it by the B.E.T method.

【0016】 (average minute pore size) Each measurements of measured minute hole capacity and surface area was used and calculated.

【0017】

Average minute pore size (nm) = $4(C/D) \times 10^3$

C: Minute hole capacity(cc/g)

D: Surface area(m²/g)

The copper compound where Catsmo is done is chloridating cuprous, chloridating cupric, making to the smell cuprous, making to the smell cupric, making to You cuprous, making to You cupric, a copper acetate, and , for instance, copper Asetilasetonat in the type of N atom content constructing a bridge resin in this invention. In oxalic copper, the carbonic acid copper, and the copper oxide, etc. the platinum family compound can enumerate ruthenium and halid such as rhodium, palladium, the iridium, osmium, and platinum, acetates, and the nitrates, etc.

【0018】 The following methods are enumerated as a method of bearing and doing Mo by the type of N atom content constructing a bridge resin of the platinum family compound of the copper compound.

【0019】 The type of N atom content constructing a bridge resin is turned on in the solution that dissolves the platinum family compound of the copper compound to prescribed org.solvent or water, and it is made to react under the normal temperature and the normal pressure of

prescribed time. Moreover, you may react similarly under the atmosphere under and the carbon monoxide pressurizing such as inert gases, for instance, nitrogen, argon, and helium. The catalyst support and the solution are separated after the reaction ends, and the vacuum dries at 60°C. Is the carbon monoxide pressure a normal pressure? Is it 50 kg/cm², and is desirability a normal pressure? The range of 30 kg/cm² is desirable.

【0020】 In the catalyst of this invention, it bears and you should provide for the type of N atom content constructing a bridge resin of the platinum family compound of the copper compound by the amount of Mo by the metal and the atom conversion within the range of 0.1?35 percent by weight. The amount of dissociation of the platinum family compound of the copper compound from the catalyst increases when .. bearing.. amount of Mo of the platinum family compound of the copper compound grows more than the range of the above-mentioned, and the corrosion of the metal of a reactive machine grows. The stir in a reactive machine becomes difficult, and when ..bearing.. amount of Mo of the platinum family compound of the copper compound moreover is lowered, the skin friction of the catalyst is caused easily and it is undesirable because it becomes it increasing of the amount of use of the catalyst too much to obtain a reactive speed of the desire. It bears and you should adjust the lower bound of the amount of Mo from this to 0.1 percent by weight about the platinum family compound of the copper compound.

【0021】 As the solvent used, it is water, a sal volatile, a methanol, an ethanol, Propanorl and 1 butanol and 1-1 Hekisanorl, and is ketones of the alcohol such as the ethylene glycols and the acetone, the methyl ethyl ketone, and cyclohexanones, etc., and is a dimethyl ether, and Geetilatel to bearing and doing Mo as for the platinum family compound of the copper compound. Nitriles such as esters such as ethers such as Gebtilatel, Gemetokishietan, Geokisan, and Teto rahidorofran, acetic acids methylic, ethyl acetates, acetic acid Isopropil, amyl acetate, acetic acid Serosolb, and ethyl propionates, Asetonitoril, professional Pius nitriles, and Benzonitoril, dimethyl formamides, and Gemetilasetoamid and N?Methylic?The halogenated

hydrocarbons such as two ? aromatic hydrocarbons such as the resin ring type hydrocarbons such as aliphatic hydrocarbons such as the amid such as Piroridon, hexane, and octanes and cyclohexanes, benzenes, toluenes, xylenes, and the ethyl benzenes, carbon tetrachlorides, chloroforms, methylene chlorides, and 1 and 2 Gecroetan can be enumerated. These more than one kind or two kinds of can be used by mixing it. It is used in , for instance, the alcohol such as methanols and ethanols these solvents.

【0022】 In general, it is possible to use it as a catalyst for oxidized carbonyl making reaction of alcohol though the catalyst of this invention is used as a catalyst for manufacturing carbonic acid Gemetil by oxidized carbonyl making about the methanol.

【0023】 The process of manufacture of this invention can adjust to both the gas phase reaction and the liquid phase reaction. Moreover, a reactive machine in a fixed floor and the fluid bed can be used, and it is possible to do as a form of a reactive machine by a consecutive type or batch type.

【0024】 In a reactive condition when the carbonic acid ester is manufactured from the gas phase reaction, it is reactive temperature 60?200°C, and desirability is 1 The range of 00?150°C is good. Is reactive pressure usually a normal pressure? Is it 50kg/cm², and is desirability a normal pressure? The range of 30 kg/cm² is good. Moreover, the space velocity of the supply gas is 1 for instance 0?5000h⁻¹. The range of 200?5000h⁻¹ is good. ..one.. desirable

【0025】 In a reactive condition when the carbonic acid ester is manufactured by the liquid phase reaction, it is reactive temperature 60?200°C, and desirability is 1 The range of 00?150°C is good. Is reactive pressure usually a normal pressure? Is it 100kg/cm², and is desirability a normal pressure? The range of 60 kg/cm² is good. Moreover, the space velocity of the supply gas is 10? 5000h⁻¹ in the reaction of the circulation type for instance. It is 1, and desirability is 20 0?5000h⁻¹. The range of one is good.

【0026】 As the alcohol used for a reactive raw material, the methanol, the ethanol, and 1 Propanol and 2 Propanol and 1 the butanol and 2

the butanol and 1 Pentanol and 1 Hexanol and 1 the octanol and 1 Decanol and 1 Octadecanol. Saturation or unsaturated aliphatic alcohol of number 1-20 of carbons such as aryl alcohol, the resin ring type alcohol, the benzyl alcohol of number 3-6 of carbons such as Shikrohexanol and Shicropentanol, and the aroma family alcohol etc. such as Fenetilalcohol can be enumerated. Moreover, the polyhydric alcohol such as two value alcohol such as not only one value alcohol but also the ethylene glycol, the diethylene glycol, the polyethylene glycols, and the propylene glycols and glycerins and compounds that furthermore have phenol Hidrookishil radicals such as phenols and cresols are contained in the above-mentioned alcohol.

【0027】 0.1 usually against the alcohol used as a raw material though the amount of use of the carbon monoxide is not especially limited? The range of 0.5-20 mole is good. more desirable ..1000 mole.. desirable The range of 0.01-1.5 mole is good compared with one alcoholic mole. desirable 0.001-2 usual mole the amount of use of oxygen

【0028】 Oxygen can be used by diluting it to the reaction as oxygen like a pure molecule with an inert gas etc. , for instance, nitrogen, argon, helium, and carbon dioxide.

【0029】 In the liquid phase reaction, you may use the solvent. For instance, ketones of acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexanone, etc. , nitriles such as esters such as ethers such as dimethyl ether, Geetilatel, Gebtilatel, Gemetokishietan, Geokisan, and Tetorahidorofran, acetic acids methylic, ethyl acetates, acetic acid Isopropil, amyl acetate, acetic acid Serosolb, and ethyl propionates, Asetonitoril, professional Pius nitriles, and Benzonitoril, dimethyl formamides, and Gemetilasetoamid and N-Methylic? The halogenated hydrocarbons such as two ? aromatic hydrocarbons such as the resin ring type hydrocarbons such as aliphatic hydrocarbons such as the amid such as Piroridon, hexane, and octanes and cyclohexanes, benzenes, toluenes, xylenes, the ethyl benzenes, and Anisorl, carbon tetrachlorides, chloroforms, methylene chlorides, and 1 and 2 Gecroetan can be enumerated.

These more than one kind or two kinds of can be used by mixing it.

【0030】

【 effect of invention 】 This invention possesses abrasion resistance, a solvent, and heatproof, offers a long solid catalyst at the catalyst life, and can manufacture the carbonic acid ester from high reactive revitalization. Moreover, the carbonic acid ester can be manufactured it is possible to react under a high temperature and a high-pressure, reactive condition, and hardly receiving the influence of corrosion.

【0031】

【 execution example 】 This invention is not the one limited by the example of executing these as follows though it explains this invention more in detail based on the execution example.

【0032】

【 execution example 1】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 25% and minute hole capacity 0.21cc/g, surface area 15m²/g, and average minute pore sizes 56nm in the solution that melted chloridating the cupric 10.58g in methanol 100ml with catalyst making 1 eggplant flask (content product 300ml) was turned on, and it was made to react for eight hours because of 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C. Catsmohaca was ten wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0033】 Content that was the synthetic glass lining product 30 It was 11.5 as for the solid catalyst made for Ortocrab of 0ml It was 30 at the normal temperature as for 4g and methanol 100ml and carbon monoxides Kg/cm² and oxygen were set up to soak the test piec of SUS316 in a reactive solution completely to measure 2kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature, and it was made to react for two hours at a reactive temperature 130°C. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 28 mmol. The corrosion speed of the test piec was 0.02mm/y and the one that was able to be used enough industrially.

【0034】

【 comparison example 1】 Chloridating the cupric 2.02g was dissolved to methanol 100ml as a catalyst, and the carbon monoxide was 3 in Ortocrab of content that was the glass lining product 300ml at the normal temperature 0Kg/cm² and oxygen were set up to soak the test piec of SUS316 in a reactive solution completely to measure 2Kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature, and 13 in a reactive temperature It was made to react for two hours at 0°C. In a reactive system, beginning to react was a uniform, reactive system. After the reaction had ended, a large amount of precipitation thing was observed by a reactive solution. A gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 16mmol. The corrosion speed of the test piec is 68 mm/y, corrosion cannot be used very violently, and industrially, and it is necessary to use a reactive machine of the glass lining. A large amount of precipitation thing was observed by a reactive solution after the reaction had ended.

【0035】

【 execution example 2】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 35% and minute hole capacity 0.21cc/g and surface areas 15m²/g in the solution that melted chloridating the cupric 10.58g in methanol 100ml by using Ortocrab of content that was catalyst making 2 glass lining product 300ml was turned on, and carbon monoxide 20Kg/cm² was made to train and to react for eight hours because of , 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C. Catsmohaca was ten wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0036】 Content that is the synthetic glass lining product 30 It is 11 as for the solid catalyst made in Ortocrab of 0ml.

It was 3 at the normal temperature as for 54g and methanol 100ml and carbon monoxides 0Kg/cm² and oxygen were set up to soak the test piec of SUS316 in a reactive solution completely to measure 2Kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature, and 13 in

a reactive temperature It was made to react for two hours at 0°C. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbo nat was 33mmol. The corrosion speed of the test piec was 0.02mm/y, and use can have been industrially endured enough with a reactive machine of the SUS316 material.

【0037】

【 execution example 3】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 35% and minute hole capacity 0.5cc/g, surface area 30m²/g, and average minute pore sizes 67nm in the solution that melted chloridating the cupric 5.29g in methanol 100ml with catalyst making 3 eggplant flask (content product 300ml) was turned on, and it was made to react for eight hours because of 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C. Catsmohaca was five wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0038】 Synthesis..glass..lining..content..product..make..solid..catalyst..methanol..carbon monoxide..normal temperature..oxygen..normal temperature..train..in addition..corrosion..speed..measure..test piec..reaction..solution..complete..soak..set up..reaction..temperature..react..have. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 26mmol. The corrosion speed of the test piec was 0.02mm/y and the one that was able to be used enough industrially.

【0039】

【 execution example 4】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 25% and minute hole capacity 0.21c c/g, surface area 15m²/g, and average minute pore sizes 56nm in the solution that melted 4.71g of copper acetate (II) in methanol 100 ml with catalyst making 4 eggplant flask (content product 300ml) was turned on, and it was made to react for eight hours because of 30°C

and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C.

Catsmohaca was three wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0040】 It was 23.19g as for the made solid catalyst, and it was made to react for two hours at a reactive temperature 130°C at the normal temperature of 30Kg/cm² and oxygen at the normal temperature of methanol 100ml and the carbon monoxide 2Kg/cm² training Ortocrab of content product 300ml that used a metallic material of synthesis SUS316. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 18mmol. When the level of the corrosion of the surface of the metal of a reactive machine was examined, corrosion was able hardly to be observed.

【0041】

【 execution example 5】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 30% and minute hole capacity 0.3cc/g, surface area 25m²/g, and average minute pore sizes 48nm in the solution that melted chloridating the cuprous 5.29g in methanol 100ml with catalyst making 5 eggplant flask (content product 300ml) was turned on, and it was made to react for six hours because of 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C. Catsmohaca was five wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0042】 It is 1 as for the solid catalyst made for Ortocrab of product 300ml of the content of a metallic material of synthesis SUS316 1.54g and methanol 100ml and carbon monoxides are set up, and 20Kg/cm² and oxygen are set up at the normal temperature and to soak the test piec of SUS316 in a reactive solution completely, 2Kg/cm² and nitrogen are set up at the normal temperature to measure 10Kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature. It was made to react for two hours at a reactive temperature 130°C. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed

by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 2 6mmol. When the level of the corrosion of the surface of the metal of a reactive machine was examined, corrosion was able hardly to be observed.

【0043】

【 comparison example 2】

The polyvinyl pyridine 50g of the level of constructing a bridge 2% (dry weight) was turned on in the solution that dissolved chloridating the cupric 10.58g in water 100ml with catalyst making 6 eggplant flask (content product 300ml), and it was made to react for eight hours because of 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and water after the reaction had ended, and the vacuum dried during eight hours in the room temperature. Catsmohaca was five wt% in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0044】 Content that was the synthetic glass lining product 30 It was 11.5 as for the solid catalyst made for Ortocrab of 0ml It was 30 at the normal temperature as for 4g and methanol 100ml and carbon monoxides Kg/cm² and oxygen were set up to soak the test piec of SUS31 6 in a reactive solution completely to measure 2Kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature, and it was made to react for two hours at a reactive temperature 130°C. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 8 mmol. The corrosion speed of the test piec was 1.32mm/y, and the one that was not able to be used industrially. Moreover, the precipitation of the fine particle by the wear-out of the polyvinyl pyridine was collected from the reactive liquid inside.

【0045】

【 execution example 6】 The solid catalyst adjusted by execution example 1 is filled to become the length of the layer of 30mm in a reactive tube made of the stainless steel of inside diameter 20m m and 450mm in length, it sets to 130°C in reactive temperature, and the mixed gas of 80 carbon monoxide capacity %, two oxygen capacity %, and 18 methanol capacity % is 500h? of space velocity (SV). It circulated by one for four hours. The pressure of reactive

jurisdiction maintained gauge pressure 7Kg/cm². The gas element and the reactive liquid collected from the exit of a reactive tube were analyzed by the gas chromatography. As a result, carbonic acid Gemetil amount (1L) of the unit catalyst and each unit time (For one hour) of 500mmol generated it. When the level of the corrosion of the surface of the metal of a reactive machine was examined, corrosion was able hardly to be observed.

【0046】

【 execution example 7】

The type of constructing a bridge polyvinyl pyridine 50g(dry weight) that had level of constructing a bridge 30% and minute hole capacity 0.3cc/g and surface areas 25m²/g in the solution that melted the chloridization palladium 2.50g and chloridating cuprous 3.17g in methanol 100ml with catalyst making 6 eggplant flask (content product 300ml) was turned on, and it was made to react for six hours because of 30°C and the normal pressure. It washed by Bets and the methanol after the reaction had ended, and the vacuum dried for six hours at 60°C. Catsmohaca was three wt% in the weight of 3wt% and the Pd atom in the weight of the Cu atom against the polyvinyl pyridine.

【0047】 It is 1 as for the solid catalyst made for Ortocrab of product 300ml of the content of a metallic material of synthesis SUS316 1.84g and methanol 100ml and carbon monoxides are set up, and 20Kg/cm² and oxygen are set up at the normal temperature and to soak the test piec of SUS316 in a reactive solution completely, 2Kg/cm² and nitrogen are set up at the normal temperature to measure 10Kg/cm² training and the corrosion speed at the normal temperature. It was made to react for two hours at a reactive temperature 130°C. After the reaction ended, a gas element and a reactive liquid were analyzed by the gas chromatography. As a result, obtained Gemetilcarbonat was 32mmol. When the level of the corrosion of the surface of the metal of a reactive machine was examined, corrosion was able hardly to be observed.

【0048】

【 execution example 8】 It is 11 as for the solid catalyst made for Ortocrab of content that is the glass lining product 300ml by

execution example 1.

Methanol..train..carbon monoxide..normal..liter..flowing quantity..
supply..rise..pressure..temperature..condition..carbon monoxide..
normal..liter..oxygen..off..gas..oxygen..density..capacity..%..become..
flowing quantity..reaction..machine..supply..Moreover, the methanol of
the amount equal to the liquid measure that went with the gas to keep
the liquid level in a reactive machine to be constant and flowed out
was supplied to a reactive machine. In addition, to soak the test
piec of SUS316 in a reactive solution completely, it set it up to
measure the corrosion speed. It reacted five hours more continuously.
The amount of generation of carbonic acid Gemetil obtained from Deeki
was 1.3 moles/L/hr. The selection rate of the carbon monoxide
standard of carbonic acid Gemetil was 82%. The corrosion speed of the
test piec was 0.02mm/y and the one that was able to be used enough
industrially.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325204

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C07C 69/96	9546-4H	C07C 69/96	Z
B01J 27/122		B01J 27/122	X
27/13		27/13	X
32/00		32/00	
C07C 68/00	9546-4H	C07C 68/00	B
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平7-134871

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 高橋 郁夫

兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3

(72) 発明者 小島 秀隆

兵庫県姫路市城見台2-1111-201

(54) 【発明の名称】 炭酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 酸化的カルボニル化反応活性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐摩耗性に優れた触媒寿命の長い、さらには反応器に対する腐食性を低減した固体触媒を用いて炭酸エステルを製造する方法を提供することにある。

【構成】 銅化合物および／または白金族化合物をN原子含有架橋型樹脂に担持した触媒の存在下に、アルコールと一酸化炭素と酸素とを反応させて炭酸エステルを製造する。

【効果】 耐摩耗性、耐溶剤性、耐熱性を有し、触媒寿命の長い固体触媒を提供し、高い反応活性で、炭酸エステルを製造することができる。また、高温、高圧反応条件下においても反応を行なうことができ、腐食の影響をほとんど受けることなく、炭酸エステルを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコールと一酸化炭素と酸素を反応させて炭酸エステルを製造する方法において、銅化合物および/または白金族化合物をN原子含有架橋型樹脂に担持した触媒の存在下に反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項2】 N原子含有架橋型樹脂がN原子含有複素環を有する架橋型樹脂である請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項3】 N原子含有複素環を有する架橋型樹脂を構成する単量体がビニルピリジンまたはビニルイミダゾールまたはビニルフェントロリンである請求項1または2記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項4】 N原子含有架橋型樹脂が架橋度5~60%、細孔容積0.1~0.8cc/g、平均細孔径20~200nmである請求項1~3項のいずれか1項記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項5】 銅化合物が塩化第一銅、又は塩化第二銅である請求項1~4項のいずれか1項記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項6】 白金族化合物が塩化パラジウムである請求項1~4項のいずれか1項記載の炭酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅化合物および/または白金族化合物をN原子含有架橋型樹脂に担持した触媒の存在下に、アルコールと一酸化炭素と酸素を反応させて炭酸エステルを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 炭酸エステルの製造方法としては、ホスゲンとアルコール類を反応させる方法が工業的に行われている。しかしながら、この方法は毒性の高いホスゲンを使用することやアルコール類とホスゲンの反応により腐食性の高い塩酸が副生することなどの欠点を有する。

【0003】 そこでホスゲンを使用しない炭酸エステルの製造方法としては、触媒の存在下、アルコール類と一酸化炭素と酸素を反応させる方法が提案されている。この製造方法に用いる触媒としては大別してパラジウム系触媒と銅系触媒がある。

【0004】 パラジウム系触媒を用いたものとしては、特公昭61-8816号公報、特公昭61-43338号公報等を挙げることができる。パラジウム化合物は活性が高く、低い一酸化炭素分圧でも速やかに反応が進行するが、酢酸が副生する欠点を有する。

【0005】 銅系触媒を用いたものとしては、特公昭56-8020号公報等があるが、触媒組成が単純で、酢酸の副生もないが、パラジウム系に比べて活性が低く、高い一酸化炭素分圧を必要とする。また副生する水と銅

化合物が反応して酸化銅や水酸化銅のような沈殿物を生成し、触媒活性を低減してしまう。

【0006】 また、パラジウム系、銅系何れの触媒も触媒が溶解した反応粗液は強い腐食性を有し、ガラスライニング、ホーローライニング等の耐食保護膜を施した耐圧容器を用いる必要がある。しかし、耐食ライニングを施した高温、高圧の反応器は製造上に制約があり、炭酸エステルの大量生産には限界があるという問題点を有していた。

【0007】 さらに、ポリビニルピリジンを用いた炭酸ジメチルの製造方法としては、ポリ-4-ビニルピリジンをメタノールに溶解させ、この溶液をアセトニトリル中に塩化第一銅を溶解させた溶液に滴下し、析出した塩化第一銅ビニルピリジンの淡黄色結晶を触媒として用い、メタノール、一酸化炭素、酸素の存在下、炭酸ジメチルを製造する方法が知られている（特公昭52-46927号公報）。しかし、前記公報におけるポリ-4-ビニルピリジンは有機溶媒に溶けるので反応中に溶出し、反応原料や生成物と分離するのが困難となるばかりでなく、反応器や配管に付着し、閉塞の原因となる。またポリ-4-ビニルピリジンは融点が110℃と低いために反応温度を100℃以上にはできないために、70℃の低温の反応条件下で反応させているために触媒活性は低活性である。また、シリカやアルミナ等の担体上に分散した場合も100℃以上の反応温度では使用することはできないために活性を高めることはできない。また活性を向上させるために融点近傍の反応温度で行った場合には、発熱が大きくなり担体からポリ-4-ビニルピリジンが溶出し、活性低下を引き起こす原因となる等の問題点を有する。さらに、液相、気相の反応において固体触媒として用いる場合には、塩化第一銅とポリ-4-ビニルピリジン錯体は無定型な結晶であるために取扱い難く、液相反応では微粉末化してしまうために生成物である炭酸ジメチルを分離するときに問題となる。

【0008】 従って、本発明の目的は、酸化的カルボニル化反応活性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐摩耗性に優れた触媒寿命の長い、さらには反応器に対する腐食性を低減する固体触媒を用いて炭酸エステルを製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アルコールと一酸化炭素と酸素を反応させて炭酸エステルを製造する方法において、銅化合物および/または白金族化合物をN原子含有架橋型樹脂に担持した触媒の存在下に反応させることによって、反応活性に優れるとともに、耐熱性、耐溶剤性、耐摩耗性に優れ、触媒寿命が長く、さらには反応器に対する腐食性が低減することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】 本発明において、銅化合物および/または

白金族化合物の担持用担体として用いるN原子含有架橋型樹脂は5~60%、好ましくは20~60%の架橋度、0.1~0.8cc/g、好ましくは0.3~0.6cc/gの細孔容積、20~200nm、好ましくは30~150nmの平均細孔径を有することを特徴とする。

【0011】N原子含有架橋型樹脂としては具体的には架橋型ポリビニルピリジン、架橋型ポリビニルイミダゾール、架橋型ポリビニルフェナントロリン等の複素環を有する架橋型樹脂や架橋型ポリビニルアミン、架橋型ポリビニルアクリロニトリル等の脂肪族系架橋型樹脂やビニル基を有するポルフィリンやフタロシアニンなどの多座配位子を有する化合物とスチレン等と共重合させた樹脂を挙げることができる。N含有複素環にはメチル基やエチル基等の低級アルキル基を有しても良い。また架橋型樹脂中にスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル単量体を共重合の成分として用いても良い。架橋剤としてはジビニルベンゼン等の芳香族化合物やブタジエン等の脂肪族化合物を用いることができる。架橋剤の使用量は架橋度に応じて用いることができる。これらのN原子含有架橋型樹脂の原料の単量体は4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフェナントロリン、ビニルアミン、アクリロニトリル等を挙げることができるが一成分または二成分以上を組み合わせて用いても良い。

【0012】N原子含有架橋型樹脂の粒径は0.01~4mm、好ましくは0.2~2mmの粒状として用いられ、どのような形でも差し支えないが、球状が好ましい。又、N原子含有架橋型樹脂の表面積は、2~200m²/g、好ましくは、2~160m²/gである。ピリジン環を含む架橋型樹脂はすでに市販されており、例えば、レイレックス-425（レイリイ・タールアンド・ケミカル社製）やKEX-212、KEX-316、KEX-502（広栄化学社製）等がある。本発明ではこれらの市販品を用いることもできる。

【0013】本発明に用いるN原子含有架橋型樹脂の架橋度は以下のように定義される。また細孔容積及び表面積は以下のように測定された。また、平均細孔径は以下のように算出されたものである。

【0014】（架橋度）

$$\text{架橋度 (\%)} = A/B \times 100$$

A：樹脂中に含まれる架橋剤の重量

B：樹脂中に含まれるN原子含有ビニル単量体の重量（細孔容積）水銀圧入法で測定した。

【0015】（表面積）B. E. T法により測定した。

【0016】（平均細孔径）測定された細孔容積、表面積の各測定値を用いて算出した。

【0017】

$$\text{平均細孔径 (nm)} = 4 (C/D) \times 10^3$$

C：細孔容積（cc/g）

D：表面積（m²/g）

本発明においてN原子含有架橋型樹脂に担持させる銅化合物は、例えば、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、酢酸銅、銅アセチルアセトネート、蔞酸銅、炭酸銅、酸化銅等を、白金族化合物はルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、白金等のハロゲン化物、酢酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。

【0018】銅化合物および/または白金族化合物をN原子含有架橋型樹脂に担持させる方法としては以下に示す方法が挙げられる。

【0019】銅化合物および/または白金族化合物を所定の有機溶媒または水に溶解させた溶液中にN原子含有架橋型樹脂を投入し、所定の時間、常温、常圧下で反応させる。また不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等の雰囲気下や一酸化炭素加圧下で同様に反応させてもよい。反応終了後、担体と溶液を分離し、60℃で真空乾燥する。一酸化炭素圧は常圧~50kg/cm²であり、好ましくは常圧~30kg/cm²の範囲が好ましい。

【0020】本発明の触媒において、銅化合物および/または白金族化合物の担持量は金属原子換算で、N原子含有架橋型樹脂に対して0.1~35重量%の範囲に規定するのがよい。銅化合物および/または白金族化合物の担持量が前記範囲より大きくなると触媒からの銅化合物および/または白金族化合物の解離量が多くなり、反応器の金属の腐食が大きくなる。また銅化合物および/または白金族化合物の担持量を低くすると所望の反応速度を得るために触媒の使用量が多くなり過ぎて、反応器内での攪拌が困難になったり、触媒の表面摩擦が生じやすくなるので好ましくない。このことから銅化合物および/または白金族化合物の担持量の下限は0.1重量%にするのがよい。

【0021】銅化合物および/または白金族化合物を担持するときに用いる溶媒としては水、アンモニア水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハ

ロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは1種または2種以上混合して使用できる。これらの溶媒の内、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類が用いられる。

【0022】本発明の触媒は、メタノールの酸化的カルボニル化による炭酸ジメチルの製造用触媒として用いられるが、一般にはアルコールの酸化的カルボニル化反応用触媒として用いることができる。

【0023】本発明の製造方法は気相反応、液相反応の何れにも適応できる。また反応器の形式としては固定床、流動床の反応器を用いることができ、連続式、またはバッチ式で行なうことができる。

【0024】気相反応により炭酸エステルを製造する場合の反応条件は反応温度60~200℃、好ましくは100~150℃の範囲が良い。反応圧力は通常、常圧~50kg/cm²、好ましくは常圧~30kg/cm²の範囲が良い。また、供給ガスの空間速度は、例えば10~5000h⁻¹、好ましくは200~5000h⁻¹の範囲が良い。

【0025】液相反応により炭酸エステルを製造する場合の反応条件は反応温度60~200℃、好ましくは100~150℃の範囲が良い。反応圧力は通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~60kg/cm²の範囲が良い。また流通式の反応では供給ガスの空間速度は、例えば10~5000h⁻¹、好ましくは200~5000h⁻¹の範囲が良い。

【0026】反応原料に用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-オクタデカノール、アリルアルコール等の炭素数1~20の飽和または不飽和脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール等の炭素数3~6の脂環式アルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等の芳香族アルコール等を挙げることができる。また、前記アルコールには、1価アルコールのみならずエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の多価アルコール、さらにはフェノール、クレゾール等のフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物も含まれる。

【0027】一酸化炭素の使用量は特に限定されないが、原料として用いるアルコールに対して通常0.1~1000モル、好ましくは0.2~100モル、さらに好ましくは0.5~20モルの範囲が良い。酸素の使用量はアルコール1モルに対して、通常0.001~2モル、好ましくは0.01~1.5モルの範囲が良い。

【0028】酸素は純粋な分子状酸素として、あるいは反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等で希釈して用いることができる。

【0029】液相反応においては溶媒を用いても良い。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール等の芳香族炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは1種または2種以上混合して使用できる。

【0030】

【発明の効果】本発明は、耐摩耗性、耐溶剤性、耐熱性を有し、触媒寿命の長い固体触媒を提供し、高い反応活性で、炭酸エステルを製造することができる。また、高温、高圧反応条件下においても反応を行なうことができ、腐食の影響をほとんど受けることなく、炭酸エステルを製造することができる。

【0031】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】

【触媒調製1】ナスフラスコ(内容積300ml)を用いて塩化第二銅10.58gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度25%、細孔容積0.21cc/g、表面積15m²/g、平均細孔径56nmを有する架橋型ポリビニルピリジン50g(乾燥重量)を投入し、30℃、常圧で8時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で10wt%であった。

【0033】【合成】グラスライニングした内容積300mlのオートクレーブに調製した固体触媒を11.54g、メタノール100ml、一酸化炭素を常圧で30kg/cm²、酸素を常圧で2kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは28mmolであった。テストピースの腐食速度は0.02mm/yであり工業的に十分使用できるものであった。

【0034】

【比較例1】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープに触媒として塩化第二銅2.02gをメタノール100mlに溶解させ、一酸化炭素を常温で30Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応系は反応開始時は均一反応系であった。反応終了後、反応溶液に多量の沈澱物が観察された。ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは16mmolであった。テストピースの腐食速度は68mm/yであり、腐食が非常に激しく、工業的に使用不可能であり、グラスライニングの反応器を使用する必要がある。反応終了後の反応溶液に多量の沈澱物が観察された。

【0035】

【実施例2】

【触媒調製2】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープを用いて塩化第二銅10.58gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度35%、細孔容積0.21cc/g、表面積15m²/gを有する架橋型ポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、一酸化炭素20Kg/cm²を仕込、30℃、常圧で8時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で10wt%であった。

【0036】【合成】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープ中に調製した固体触媒を11.54g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で30Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは33mmolであった。テストピースの腐食速度は0.02mm/yであり、SUS316材質の反応器を用いても工業的に十分使用に耐え得るものであった。

【0037】

【実施例3】

【触媒調製3】ナスフラスコ（内容積300ml）を用いて塩化第二銅5.29gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度35%、細孔容積0.5cc/g、表面積30m²/g、平均細孔径67nmを有する架橋型ポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、30℃、常圧で8時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で5wt%であった。

【0038】【合成】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープに調製した固体触媒を21.1g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で30Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは26mmolであった。テストピースの腐食速度は0.02mm/yであり工業的に十分使用できるものであった。

【0039】

【実施例4】

【触媒調製4】ナスフラスコ（内容積300ml）を用いて酢酸銅（II）4.71gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度25%、細孔容積0.21cc/g、表面積15m²/g、平均細孔径56nmを有する架橋型ポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、30℃、常圧で8時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で3wt%であった。

【0040】【合成】SUS316の金属材料を用いた内容積300mlのオートクレープに調製した固体触媒を23.19g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で30Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²仕込み、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは18mmolであった。反応器の金属表面の腐食の程度を調べたところほとんど腐食を観察できなかった。

【0041】

【実施例5】

【触媒調製5】ナスフラスコ（内容積300ml）を用いて塩化第一銅5.29gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度30%、細孔容積0.3cc/g、表面積25m²/g、平均細孔径48nmを有する架橋型ポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、30℃、常圧で6時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で5wt%であった。

【0042】【合成】SUS316の金属材質の内容容積300mlのオートクレープに調製した固体触媒を11.54g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で20Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²、窒素を常温で10Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマ

トグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは26mmolであった。反応器の金属表面の腐食の程度を調べたところほとんど腐食を観察できなかった。

【0043】

【比較例2】

【触媒調製6】ナスフラスコ（内容積300ml）を用いて塩化第二銅10.58gを水100mlに溶かした溶液中に架橋度2%のポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、30℃、常圧で8時間反応させた。反応終了後、濾別し、水で洗浄し、室温で8時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で5wt%であった。

【0044】【合成】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープに調製した固体触媒を11.54g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で30Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは8mmolであった。テストピースの腐食速度は1.32mm/yであり、工業的に使用できないものであった。また、反応液中からポリビニルピリジンの摩耗による粉体の沈殿が回収された

【0045】

【実施例6】実施例1で調整した固体触媒を内径20mm、長さ450mmのステンレス製の反応管に30mmの層長となるように充填し、反応温度130℃に設定し、一酸化炭素80容量%、酸素20容量%、メタノール18容量%の混合ガスを空間速度（SV）500h⁻¹で4時間流通した。反応管内の圧力はゲージ圧7Kg/cm²維持した。反応管の出口から回収されるガス成分と反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、単位触媒量（1L）、単位時間（1時間）あたり、500mmolの炭酸ジメチルが生成した。反応器の金属表面の腐食の程度を調べたところほとんど腐食を観察できなかった。

【0046】

【実施例7】

【触媒調製6】ナスフラスコ（内容積300ml）を用いて塩化パラジウム2.50g、塩化第一銅3.17gをメタノール100mlに溶かした溶液中に架橋度30%、細孔容積0.3cc/g、表面積25m²/gを有する架橋型ポリビニルピリジン50g（乾燥重量）を投入し、30℃、常圧で6時間反応させた。反応終了後、濾別し、メタノールで洗浄し、60℃で6時間、真空乾燥した。担持量はポリビニルピリジンに対してCu原子の重量で3wt%、Pd原子の重量で3wt%であった。

【0047】【合成】SUS316の金属材質の内容積300mlのオートクレープに調製した固体触媒を11.84g、メタノール100ml、一酸化炭素を常温で20Kg/cm²、酸素を常温で2Kg/cm²、窒素を常温で10Kg/cm²仕込み、さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置し、反応温度130℃、2時間反応させた。反応終了後、ガス成分と反応液とをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、得られたジメチルカーボネートは32mmolであった。反応器の金属表面の腐食の程度を調べたところほとんど腐食を観察できなかった。

【0048】

【実施例8】グラスライニングした内容積300mlのオートクレープに実施例1で調製した固体触媒を11.54g、メタノール150mlを仕込、一酸化炭素180ノルマルリットル/hの流量で供給しながら、30Kg/cm²、135℃まで昇温した後、同圧力、同温度の条件下、一酸化炭素を180ノルマルリットル/h、酸素をオフガス中の酸素濃度が4容積%となるような流量で反応器に供給した。また、反応器内の液面を一定に保つために、ガスを同伴して流出する液量と等しい量のメタノールを反応器に供給した。さらに腐食速度を測るためにSUS316のテストピースを反応溶液に完全に浸すように設置した。反応は5時間連続的に行った。留出液から得られる炭酸ジメチルの生成量は1.3mol/L/hであった。炭酸ジメチルの一酸化炭素基準の選択率は82%であった。テストピースの腐食速度は0.02mm/yであり工業的に十分使用できるものであった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C07B 61/00

識別記号
300

庁内整理番号

FI
C07B 61/00

300

技術表示箇所